

К. О. Лавринова^{1*}, А. Е. Костина², А. Ю. Волков²

¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург

²Институт физики металлов им. М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург

*ksyu.lavrinova@yandex.ru

ФОРМИРОВАНИЕ УПОРЯДОЧЕННОЙ ПО ТИПУ $L1_2$ СВЕРХСТРУКТУРЫ В СПЛАВЕ Cu–8at.%Pd

Обнаружен недостаток литературных источников по структуре и физико-механическим свойствам сплавов меди с содержанием палладия менее 10 ат. %. Выяснено, что в общепринятой фазовой диаграмме системы Cu–Pd температурно-концентрационная граница между ГЦК-фазой и упорядоченной $L1_2$ -фазой проведена без соответствующей экспериментальной поддержки. Проведено изучение эволюции структуры, микротвердости и удельного электросопротивления в процессе длительных отжигов сплава Cu–8ат.%Pd. Выявлен аномальный рост электросопротивления и микротвердости в процессе отжига сплава при температурах 250 и 300 °С. Обнаруженные аномалии связаны с образованием зародышей упорядоченной $L1_2$ -фазы.

Ключевые слова: сплавы медь–палладий, фазовые превращения, сверхструктура $L1_2$, структурные методы исследования, критическая температура упорядочения.

K. O. Lavrinova, A. E. Kostina, A. Yu. Volkov

$L1_2$ -TYPE ORDERED SUPERSTRUCTURE FORMATION IN THE ALLOY Cu–8at.%Pd

It was found out literature sources' shortage on copper alloys' with the palladium content less than 10 at% as in structure, mechanical and physical properties. The structure evolution, microhardness and specific electrical resistivity of the Cu–8%at. Pd after prolonged annealing was studied. The increase of microhardness and specific electrical resistivity pre-deformed alloy during annealing is an anomaly. It was made a conclusion that this phenomenon occurs due to $L1_2$ -phase ordered nucleus formation.

Keywords: copper-palladium alloys; phase transformations; $L1_2$ -type superstructure; structural method of study; critical temperature of ordering.

Введение

Медь и ее сплавы традиционно используются в электротехнике и приборостроении в качестве проводниковых материалов [1]. Ранее нами

было предложено рассмотреть в качестве проводящей матрицы сплавы Cu–Pdс содержанием палладия менее 6 ат.% [2]. Такие сплавы характеризуются относительно высокой электропроводностью и повышенной коррозионной стойкостью. Однако, структура и физико-механические свойства сплавов меди с содержанием палладия менее 10 ат.% ранее практически не исследовались. К примеру, на общепринятой фазовой диаграмме (рис. 1), на левой границе раздела беспорядок-порядок (разупорядоченный α -твердый раствор — сверхструктура типа $L1_2$) отсутствуют экспериментальные точки [3].

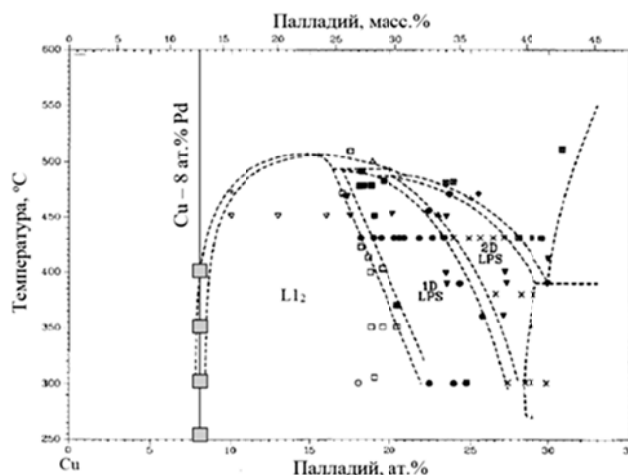


Рис. 1. Участок фазовой диаграммы сплавов системы Cu–Pd [3]. Вертикальной линией показан состав исследуемого сплава. Символами (□) обозначены температуры обработки

Целью данной работы является выяснение кинетики атомного упорядочения и уточнение температурной границы фазового превращения беспорядок→порядок в сплаве медь-палладий с содержанием палладия 8 ат.%.

Экспериментальные результаты

Для изучения эволюции структуры сплава Cu–8ат.%Pd в ходе атомного упорядочения были взяты образцы в двух исходных состояниях: закаленном после отжига в течение 1 часа при температуре 800°C и сильно деформированном (величина истинной деформации составила $\varepsilon \approx 7.1$). Ранее было установлено, что предварительная интенсивная пластическая деформация приводит к ускорению формирования упорядоченной по типу $L1_2$ структуры в сплавах медь-палладий вблизи стехиометрии Cu_3Pd [4]. Это подтвердили и наши исследования: зародышей упорядоченной фазы в образцах закаленного сплава не было зафиксировано даже после длительных отжигов [5]. Для проведения экспериментов сплав подвергался длительному отжигу в течение 2,5 месяцев со ступенчатым охлаждением от 300°C, по 50 градусов через каждые 3 недели. Отметим, что прямыми структурными методами присутствия зародышей упорядоченной фазы в исследуемом сплаве не обнаружено даже после такой длительной

обработки: по данным рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии сплав является ГЦК-твердым раствором. В свою очередь, резистометрическое исследование является структурно-чувствительным методом, использование которого позволяет достаточно легко выявить начальные стадии атомного упорядочения или дисперсионного твердения.

На рис. 2 представлены графики изменения удельного электросопротивления в ходе отжига образцов деформированного сплава Cu–8ат. %Pd. Обработки небольшой продолжительности при температурах 350 и 400 °C сначала приводят к росту электросопротивления. Однако, затем электросопротивление сплава от продолжительности отжига практически не зависит (кривые 4 и 5 на рис. 2). В ходе выдержки при минимальной температуре 200 °C наблюдается очень слабое увеличение электросопротивления (кривая 1 на рис. 2).

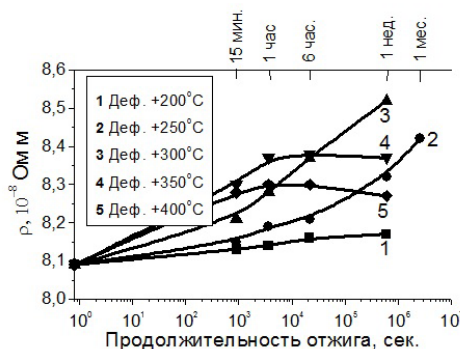


Рис. 2. Зависимость удельного электросопротивления деформированного сплава от продолжительности термообработки

В свою очередь, при температуре 250 °C происходит непрерывный рост электросопротивления, который не заканчивается даже после месяца термообработки (кривая 2 на рис. 2). Отметим, что отжиг образцов сплава при температуре 300 °C также сопровождается значительным повышением удельного электросопротивления (кривая 3 на рис. 2).

Для выяснения структурного состояния, которое формируется в исследуемом сплаве в результате низкотемпературных отжигов, была проведена термообработка большой продолжительности. Длительность термообработки превысила 2 месяца. Исходя из полученных результатов, отжики сплава при температурах ниже 200 °C не представляют интереса с точки зрения формирования в нем новой фазы. Однако, при таком медленном охлаждении в предварительно деформированном образце была сформирована максимально равновесная структура.

Температурная зависимость электросопротивления сплава Cu–8ат. %Pd после длительного охлаждения от 300 °C представлена на рис. 3. В исходном состоянии сплав имеет самое высокое удельное электросопротивление, достигнутое в ходе наших исследований: $\rho = 8,72 \cdot 10^{-8}$ Ом м.

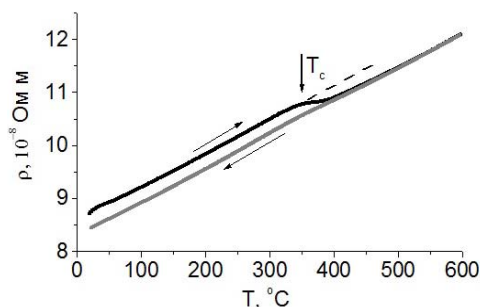


Рис. 3. Температурная зависимость электросопротивления при нагреве и охлаждении образца сплава Cu–8ат. %Pd

Нагрев вызывает пропорциональное повышение электросопротивления, что нарушается при температуре немного ниже 350 °С. В интервале температур 340–380 °С электросопротивление сплава практически не изменяется. При дальнейшем нагреве скорость роста электросопротивления возвращается на прежний уровень. При охлаждении каких-либо особенностей не наблюдается: снижение электросопротивления происходит с постоянной скоростью.

Особенностью сплавов системы медь-палладий является некоторое повышение удельного электросопротивления в ходе формирования упорядоченной по типу $L1_2$ структуры [6]. Это было убедительно показано еще в первых исследовательских работах, посвященных изучению системы медь-палладий вблизи стехиометрии Cu_3Pd [7, 8]. Проведенный нами литературный поиск не выявил литературных источников, посвященных изучению сплава Cu–8ат. %Pd.

Ранее [2] мы пришли к выводу, что причиной роста микротвердости и удельного электросопротивления является формирование в исследуемом сплаве зародышей упорядоченной фазы. Однако, все наши попытки обнаружить эту фазу прямыми методами (просвечивающая электронная микроскопия и рентгеноструктурный анализ) после отжигов малой продолжительности успеха не имели. Подтвердить формирование зародышей упорядоченной фазы в предварительно деформированном сплаве удалось только после длительного отжига при температуре 250 °С в течение 3,5 месяцев. Соответствующая микродифракция, на которой имеются сверхструктурные отражения, представлена на рис. 4. Таким образом, применение косвенной структурно-чувствительной методики (резистометрия) позволило обнаружить формирование новой фазы значительно раньше, чем удалось наблюдать ее микроскопическим путем.

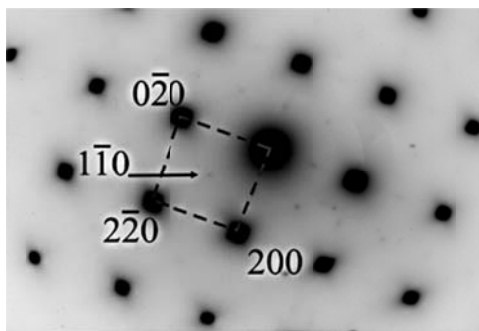


Рис. 4. Микродифракция с участка образца сплава Cu–8ат.%Pd, который был отожжен при температуре 250 °С в течение 3,5 месяцев; ось зоны [100]

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Деформация», № 01201463327) и при частичной поддержке РФФИ (проект № 17-33-00446_мол_а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Осинцев О. Е. Медь и медные сплавы: справочник / О. Е. Осинцев, В. Н. Федоров. Москва : Машиностроение, 2004. 336 с.
2. Изменение электрических и механических свойств меди при легировании палладием / А. Ю. Волков [и др.] // ФММ. 2016. Т. 116. № 9. С. 977–986.
3. Subramanian P. R., Laughlin D. E. Cu–Pd(Copper-Palladium) // Journal of Phase Equilibria. 1991. Vol. 12. № 2. P. 231–243.
4. Особенности формирования наноструктурного состояния в атомноупорядоченных медно-палладиевых сплавах, подвергнутых интенсивной деформации кручением / Л. Н. Буйнова [и др.] // Деформация и разрушение материалов. 2009. № 10. С. 24–29.
5. Микроструктура и физико-механические свойства сплава Cu–8ат.%Pd / А. Ю. Волков [и др.] // ФММ.
6. Савицкий Е. М. Сплавы палладия / Е. М. Савицкий, В. П. Полякова, М. А. Тылкина. Москва : Наука, 1967. 215 с.
7. Svensson B. Magnetische Suszeptibilität und elektrischer Widerstand der Mischkristallreihen PdAg und PdCu / B. Svensson // Annalen der Physik. 1932. Vol. 14. № 5. P. 699–711.
8. Taylor R. Transformation in the copper-palladium alloys / R. Taylor // Journal of the Institute of Metals. 1934. Vol. 54. № 1. P. 255–272.